

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082945 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08F 2/38**,
2/24, 4/00, 293/00

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000234

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 3 février 2005 (03.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401150 6 février 2004 (06.02.2004) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes* AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, *brevet ARIPO* (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), *brevet eurasien* (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), *brevet européen* (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), *brevet OAPI* (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
CHARLEUX, Bernadette [FR/FR]; 13, rue du Lieu-
tenant Heitz, F-94300 Vincennes (FR). **GUERRET,**
Olivier [FR/FR]; 6, route du Lac, F-64230 Mazerolles
(FR). **MAGNET, Stéphanie** [FR/FR]; Maison Cabet,
F-64370 Morlanne (FR). **NICOLAS, Julien** [FR/FR]; 38,
rue Médéric, F-92250 La Garenne Colombes (FR).

(74) Mandataire : **TREUIL, Claude**; Arkema, Département
Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris La Defense (FR).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues*

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR RADICAL EMULSION POLYMERISATION USING HYDROSOLUBLE ALKOXYAMINES

(54) Titre : PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE EN EMULSION METTANT EN ŒUVRE DES ALCOXY-AMINES HYDROSOLUBLES

(57) Abstract: The invention relates to a method for radical emulsion, miniemulsion or microemulsion polymerisation using at least one type of hydrosoluble alkoxyamine. The inventive method makes it possible to prepare (co)polymers, in particular diblock and triblock copolymers.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion, mini-émulsion ou micro-émulsion mettant en œuvre au moins une alcoxyamine hydrosoluble. Ce procédé permet de préparer des (co)polymères multiblocs, notamment diblocs et triblocs.

WO 2005/082945 A1

Procédé de polymérisation radicalaire en émulsion mettant en œuvre des
alcoxyamines hydrosolubles

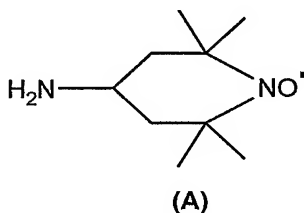
DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de polymérisation d'au moins un monomère
5 polymérisable par voie radicalaire en émulsion, micro-émulsion ou mini-émulsion
mettant en œuvre une alcoxyamine hydrosoluble.

TECHNIQUE ANTERIEURE

EP 970.973 décrit un procédé de polymérisation d'au moins un monomère
polymérisable par voie radicalaire en émulsion en présence d'un radical libre stable, tel
10 que le 2,2,6,6 tétra méthyl 1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la
marque TEMPO ou l'un de ses dérivés, et d'un agent émulsifiant, la polymérisation
étant amorcée par un agent amorceur de polymérisation, de préférence hydrosoluble
choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques, les dérivés azoïques, les sels
métalliques et ammoniacaux du persulfate, les couples redox.

15 Marestin C., Noël C., Guyot A., Claverie J., Macromolecules, 1998, 31(12), 4041-
4044 décrivent un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en
émulsion en présence d'un dérivé amino-TEMPO représenté par la formule (A) ci-
dessous,



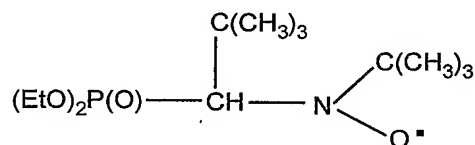
20 d'un initiateur hydrosoluble de type persulfate et de tensioactifs de type SDS ou SDBS.
Ce procédé conduit à l'obtention de latex stables dont les taux de solides sont de l'ordre
de 10% et qui présentent une répartition bimodale de taille de particules. Cependant,
même à 130°C, on constate que les cinétiques de polymérisation sont très lentes et la
conversion du styrène atteint péniblement 70% après 55 heures de polymérisation !

25 Cao J., He J., Li C. and Yang Y., Polym. J, 2001, 33, 75 décrivent un autre
exemple de polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en émulsion avec plusieurs
dérivés du TEMPO qui permet d'obtenir des latex stables à 120°C dont la distribution
des tailles de particules est monomodale.

Néanmoins on constate que l'utilisation de dérivés du TEMPO se limite au contrôle des monomères styréniques.

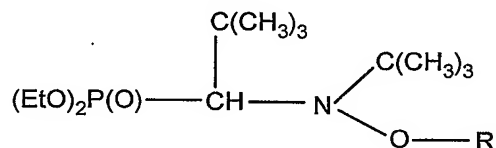
Dans la littérature, outre des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée dont l'amorçage, mis en œuvre en phase aqueuse, fait appel à des systèmes d'amorçage bi-composants dont l'agent de contrôle est le TEMPO ou l'un de ses dérivés, sont également décrits des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée dont l'amorçage fait appel à un dérivé du N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde (**SG1**) et l'amorceur ou initiateur de polymérisation étant un amorceur hydrosoluble de type persulfate, diazoïque ou peroxyde :

N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde (SG1)



WO 00/49027 décrit un procédé de polymérisation radicalaire de monomères styréniques et acrylates en milieu solvant, masse ou mini-émulsion en présence d'alcoxyamines organosolubles dérivées du SG1 répondant à la formule (**B**) ci-dessous.

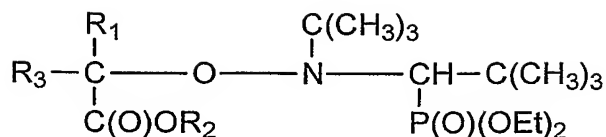
Alcoxyamines (B)



EXPOSE DE L'INVENTION

Le procédé de polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en mini-émulsion, micro-émulsion ou émulsion selon l'invention est mis en œuvre en présence d'au moins une alcoxyamine hydrosoluble, de préférence une monoalcoxyamine de formule (I)

3

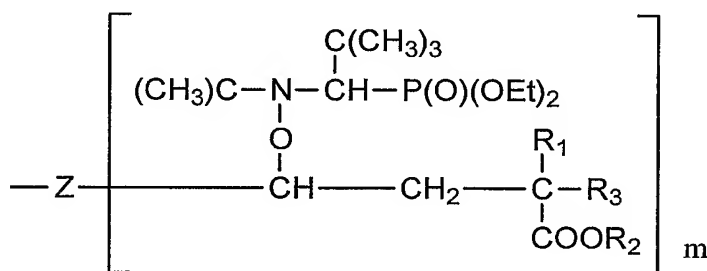


(I)

dans laquelle * R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,

5 * R₂ représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺ (Bu étant l'abréviation de butyle)

ou une mono- ou une polyalcoxyamine de formule (II)



(II)

10 où m est un entier supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, et R₁, R₂ et R₃ ont la même signification que dans la formule (I)

Le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et une phase aqueuse liquide, ladite phase organique liquide comprenant de préférence plus de 50% en poids de monomères(s) à polymériser et ladite phase aqueuse comprenant de préférence au moins 50 % en poids d'eau.

Le procédé de la présente invention permet d'accéder à des latex de (co)polymères à architectures macromoléculaires contrôlées.

20 Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, elle pense que les alcoxyamines hydrosolubles de formule (I) et/ou (II) jouent à la fois le rôle d'agent amorceur et d'agent émulsifiant dans le procédé selon l'invention ; ainsi, les propriétés tensioactives des alcoxyamines hydrosolubles de formule (I) et/ou (II) permettent de modérer, voire même d'éviter l'emploi d'autres tensioactifs dans ledit procédé d'émulsion, mini-émulsion ou micro-émulsion.

Par alcoxyamine hydrosoluble au sens de la présente invention, on entend toute alcoxyamine de formule (I) ou (II) dont la solubilité dans la phase aqueuse est d'au moins 1 g/l à 25 °C.

L'alcoxyamine peut être introduite dans le milieu de polymérisation à raison de
5 0,01 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 %, en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme monomère recouvre bien entendu les mélanges de plusieurs monomères.

10 Le monomère peut être choisi parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, tels que les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques et oléfiniques, allyliques, acryliques, méthacryliques, etc.

Les monomères considérés peuvent notamment être choisis parmi les
15 monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-
20 hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de
25 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates
30 d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que

le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les
5 méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-
10 (méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le
15 méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium
20 (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène,
25 l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

Il est possible d'ajouter au milieu de polymérisation au moins un agent
30 émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion, étant entendu

que ledit agent émulsifiant n'est pas une alcoxyamine au sens de la présente invention. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

L'agent émulsifiant peut être anionique, cationique ou non ionique. L'agent émulsifiant peut être un tensioactif amphotère ou quaternaire ou fluoré. Il peut être
5 choisi parmi les sulfates d'alkyle ou d'aryle, les sulfonates d'alkyle ou d'aryle, les sels d'acide gras, les alcools polyvinyliques, les alcools gras polyéthoxylés. A titre d'exemple, l'agent émulsifiant peut être choisi dans la liste suivante :

- laurylsulfate de sodium,
- dodécylbenzenesulfonate de sodium,
- 10 - stéarate de sodium,
- nonylphénolpolyéthoxylé,
- dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,
- 15 - lauryl amido bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium.

L'agent émulsifiant peut également être un copolymère amphiphile à blocs ou statistique ou greffé, comme les copolymères du styrène sulfonate de sodium et en particulier le polystyrène-b-poly(styrène sulfonate de sodium) ou tout copolymère
20 amphiphile préparé par toute autre technique de polymérisation.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1% à 10 % en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Par mini-émulsion, on entend une émulsion dans laquelle la phase organique
25 forme des gouttelettes au diamètre inférieur à 2 μm , généralement allant de 100 à 1.000 nm.

L'état de mini-émulsion est en général obtenu grâce à un cisaillement suffisant du milieu et grâce à la présence dans la mini-émulsion d'un polymère hydrophobe et d'un co-solvant.

30 Le polymère hydrophobe doit être soluble dans la phase organique, présente de préférence une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et présente une

masse moléculaire moyenne en poids au moins égale à 100.000, par exemple allant de 100.000 à 400.000. A titre d'exemple, le polymère hydrophobe peut être le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de butyle.

Le polymère hydrophobe peut être introduit dans l'émulsion à raison de 0,5 à 2 % en poids par rapport au monomère à polymériser.

Le co-solvant présente une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et est liquide à la température de polymérisation et par exemple présente un enchaînement hydrocarboné d'au moins six atomes de carbone.

Si le co-solvant ne contient pas d'atomes de fluor, l'enchaînement hydrocarboné comprend de préférence au moins 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, le co-solvant peut être :

- l'hexadécane,
- le méthacrylate de stéaryle,
- le méthacrylate de dodécyle,
- le méthacrylate de perfluorooctyle.

Le cisaillement suffisant pour l'obtention de l'état de mini-émulsion peut être réalisé par une agitation vigoureuse par exemple obtenue par ultrason. Une fois l'état de mini-émulsion obtenu, il est généralement possible de diminuer le cisaillement en le ramenant à celui habituel aux émulsions en général tout en conservant l'état de mini-émulsion.

Par micro-émulsion, on entend une émulsion telle que définie par exemple dans les publications de Candau, F. Microemulsion polymerization. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences (1997), 335(Polymeric Dispersions: Principles and Applications), 127-140. ; de Morgan, John D. Microemulsion polymerization. Recent Research Developments in Macromolecules Research (1998), 3(Pt. 2), 551-592 ; de Capek, Advances in Colloid and Interface Science, 82(1999) 253-273 et 92(2001) 195-233.

L'émulsion, la mini-émulsion ou la micro-émulsion peut être réalisée par mélange sous agitation, à cisaillement plus ou moins élevé, d'une phase aqueuse comprenant :

- de l'eau,
- au moins une alcoxyamine hydrosoluble de type (I) et/ou (II) telle que définie précédemment,

- éventuellement un agent émulsifiant,
- et d'une phase organique comprenant :
 - le(s) monomère(s),
 - un éventuel solvant organique,
 - 5 - un éventuel co-solvant, notamment dans le cas d'une mini-émulsion.

Les températures de polymérisation dépendent des monomères présents dans le milieu. Ainsi pour initier la polymérisation de méthacrylate à partir des alcoxyamines (I) et/ou (II), on préfère une température de polymérisation comprise entre 10 et 80 °C, pour les autres monomères, on choisit une température comprise en général entre 50
10 °C et 130 °C. Le procédé selon l'invention est mené à une pression suffisante pour éviter l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion (minimisation du passage en phase vapeur des différents constituants).

Le procédé de polymérisation selon l'invention mène à un latex de polymère. Au
15 sein de ce latex, l'ensemble des particules de polymère présente un diamètre moyen inférieur à 2 µm, généralement compris entre 0,01 µm et 1 µm.

Les polymères obtenus sont des polymères vivants porteurs de fonctions alcoxyamines. Ils peuvent être eux même réengagés une ou plusieurs fois dans un procédé de polymérisation radicalaire avec les monomères précités pour conduire à des
20 copolymères à blocs.

Le procédé selon l'invention permet donc la préparation de polymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère par le procédé selon l'invention mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible de raccorder à ce premier bloc, un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un
25 milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs de polybutadiène, ou des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs du type méthacrylate et un ou plusieurs blocs du type acrylate.

30 En pratique, la réalisation des blocs peut se faire à la suite les uns des autres, dans le même appareillage. Lorsque le premier monomère est consommé de façon à

réaliser le premier bloc, il suffit d'introduire le second monomère destiné à la réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption. Bien entendu, suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs, comme la température de l'émulsion, pourra être adaptée.

5 Bien entendu, il est possible d'accoler autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant en plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

 Ainsi, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère à blocs comprenant au moins une étape selon l'invention, menant à un premier bloc
10 vivant, ledit bloc vivant étant ensuite placé en présence d'au moins un autre monomère dont on souhaite constituer un bloc accolé au premier bloc, de façon à former un dibloc vivant, et ainsi de suite, suivant le nombre de blocs que l'on souhaite réaliser.

 Ainsi, la présente demande concerne également un procédé de préparation d'un polymère dibloc comprenant une étape de polymérisation d'un premier monomère
15 conformément à l'invention, de façon à obtenir un premier bloc vivant, suivie d'une étape au cours de laquelle le premier bloc vivant est placé en présence d'un second monomère que l'on polymérise de façon à former un second bloc accolé au premier bloc.

 La présente demande concerne donc également un procédé de préparation
20 d'un polymère multibloc comprenant une ou plusieurs étapes de polymérisation d'autres monomères en présence du polymère dibloc préparé conformément à ce qui vient d'être dit, de façon à former un troisième bloc accolé au polymère dibloc. Ce procédé de reprise de bloc peut être répété le nombre de fois nécessaire pour atteindre le nombre de blocs voulu.

25

 A titre d'exemple, les polymères à blocs suivants peuvent être réalisés :

 polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,

 polystyrène-b-polystyrènesulfonate,

 polystyrène-b-polyacrylamide,

30 polystyrène-b-polyméthacrylamide,

 polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,

polystyrène-b-polyacrylate de butyle,
polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
5 polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
polystyrène-b-polyacétate de vinyle,
polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,
polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
10 polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,
polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène,
polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
15 polyacrylate de perfluorooctyle-b-polystyrène,
polyacrylate de perfluorooctyle-b-acrylate de behenyle,
polyacrylate de perfluorooctyle-b-méthacrylate de stéaryle,
polyacrylate de n-octyle-b-méthacrylate de méthyle,
polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de butyle-b-polyméthacrylate de
20 méthyle,
polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de méthoxyéthyl-b-polyacrylate de
méthyle,
polyacide (méth)acrylique-b-polyacrylate de butyle-b-polyacide(méth)acrylique.

Dans le cadre de la présente invention, le terme polymère ou de bloc polymère
25 est à prendre en leur sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères,
copolymères, terpolymères et mélanges de polymère. Le terme polymérisation est à
prendre en un sens aussi général.

En fonction du type de monomère(s) (co)polymérisé(s), le pH de la phase
aqueuse peut être imposé. Dans le cas de conditions de polymérisation de pH>8, on
30 préfère utiliser les alcoxyamines (I) et/ou (II) pour lesquelles R2 est un atome alcalin.
L'alcoxyamine est alors introduite dans le milieu réactionnel via une solution aqueuse

de concentration 10^{-1} Mol.l⁻¹ de pH=9. Dans le cas de conditions de polymérisation de pH<6, on pourra préférer un alcoxyamine (I) et/ou (II) dont R2 est un ion ammonium. Dans le cas où l'on désire maintenir un pH compris entre 6 et 7, on utilisera n'importe quelle alcoxyamine (I) et/ou (II) ajoutant dans la phase aqueuse une quantité tampon, par exemple d'hydrogénocarbonate de calcium. De manière intéressante, les polymérisations se déroulant à pH faible (<5) sont en général plus rapides mais moins bien contrôlées que celles se déroulant à pH >5.

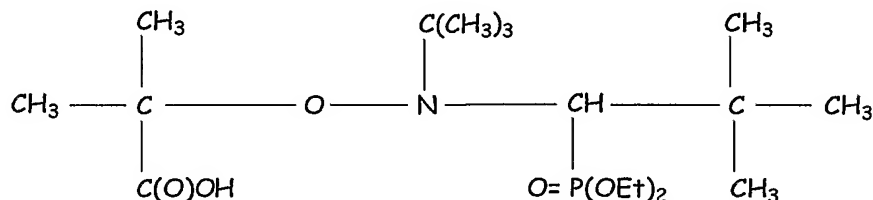
La présente invention revendique aussi la possibilité de convertir les monomères résiduels de l'une des étapes décrites précédemment en utilisant un apport supplémentaire d'initiateur(s) de radicaux libres de type peroxydique organique et/ou minéral et/ou de type azoïque. La différence essentielle avec le procédé de polymérisation décrit précédemment est qu'au lieu d'effectuer toute la conversion (polymérisation) des monomères par polymérisation radicalaire contrôlée, on commence en radicalaire contrôlée et on termine la polymérisation en polymérisation radicalaire conventionnelle (i-e avec des peroxydes, des persulfates, des azoïques et/ou leurs équivalents). Les monomères qu'on polymérise en radicalaire conventionnelle peuvent être déjà présents au cours de la polymérisation radicalaire contrôlée et n'avoir pas été convertis ou bien on les ajoute dans la solution aqueuse contenant la partie du dispersant déjà préparée par polymérisation radicalaire contrôlée ou bien encore selon une combinaison de ces alternatives. Pour effectuer cette polymérisation radicalaire conventionnelle, on ajoute dans la solution aqueuse contenant la partie du dispersant déjà préparée par polymérisation radicalaire contrôlée, des générateurs de radicaux classiques bien connus de l'homme du métier et utilisés fréquemment lors des réactions de polymérisation radicalaire classique en milieu aqueux. Parmi ces générateurs de radicaux, on peut citer de manière non exclusive, les sels métalliques et ammoniacaux du persulfate, tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium, les amorceurs azoïques hydrosolubles tels que le 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochlorure et les sels métalliques et ammoniacaux de l'acide 4,4' Azobis(4-cyanopentanoïque), les couples redox tels que le couple persulfate (de sodium, potassium ou ammonium)/vitamine C ou le couple persulfate/métabisulfite de sodium ou potassium ou le couple eau oxygénée/sels de l'ion ferreux ou le couple

tertibutyle hydroperoxyde/sulfoxyate de sodium, ainsi que toute autre combinaison possible oxydant(s)/réducteur(s). Lorsque la quantité de monomères résiduels à convertir après la réaction de polymérisation radicalaire contrôlée est considérable, l'utilisation d'amorceurs de polymérisation radicalaire classique conduira à des solutions ou dispersions aqueuses d'un mélange de copolymères d'origines différentes, ceux
5 obtenus par polymérisation radicalaire classique et ceux obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée. Pour cette étape de polymérisation radicalaire classique, il n'est pas exclu d'utiliser des agents de transfert de chaîne comme ceux utilisés classiquement dans la polymérisation radicalaire classique en milieu aqueux, même si, avant
10 avantageusement, on n'en utilise pas. Parmi les agents de transfert utilisés dans des polymérisations radicalaires classiques, on peut citer, à titre non exclusif, l'isopropanol, les mercaptans hydrosolubles comme l'acide thioglycolique ou l'acide mercaptopropionique ou le mercapto-éthanol.

15 Dans les exemples qui suivent, les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées :

- conversion de monomère en polymère : par mesure de l'extrait sec, rapporté à la masse de monomère engagée,
- diamètre moyen des particules : par diffusion de la lumière (appareil Malvern
20 Zeta Sizer 4),
- masses moléculaires et polydispersité des polymères : par chromatographie d'exclusion stérique après lavage du polymère à l'eau pour le débarrasser des espèces hydrosolubles. Un chromatographe "Waters" a été utilisé, le tétrahydrofurane (THF) servant d'éluant. Le chromatographe était équipé de quatre colonnes de PL gel® 10 µm
25 (poly(styrène)divinylbenzène) de 100, 500, 1.000 et 10.000 Å, et d'un double détection (réfractomètre, et UV à 254 nm). L'étalonnage a été réalisé avec des échantillons de polystyrène standards. Les polymères étaient injectés à 10 mg/ml pour un débit de 1 ml/min.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION

Exemple 1 A - Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique

5

➤ mode opératoire :

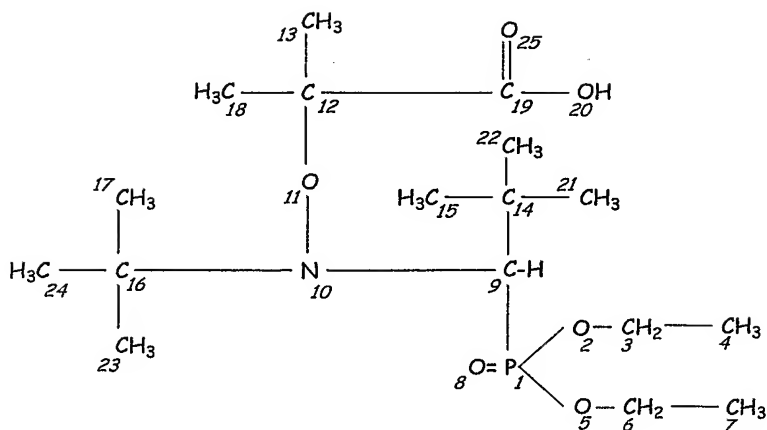
Dans un réacteur en verre de 2 l purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène
 10 dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de
 N,N,N',N',N"-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDETA-(500 mmol) puis, sous agitation
 et à température ambiante (20 °C), on introduit un mélange contenant 500 ml de toluène
 dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à
 84 % soit 225 mmol.

15 On laisse réagir 90 min à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le
 milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 l d'une solution
 aqueuse saturée en NH₄Cl.

On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide
 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]pro-
 20 pionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : 381,44 / g.mol⁻¹ (pour C₁₇H₃₆NO₆P)
- analyse élémentaire (formule brute : C₁₇H₃₆NO₆P) :
 - 25 % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67
 - % trouvé : C=53,57, H=9,28, N=3,77
- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : 124°C / 125°C



• RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ 27,7

• RMN ^1H (CDCl_3) :

δ 1,15 (singulet, 9H sur carbones 15, 21 et 22),

5 δ 1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),

δ 1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),

δ 1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),

δ 1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),

δ 3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),

10 δ 3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone 3 et 6)

δ 11,8 (singulet —OH).

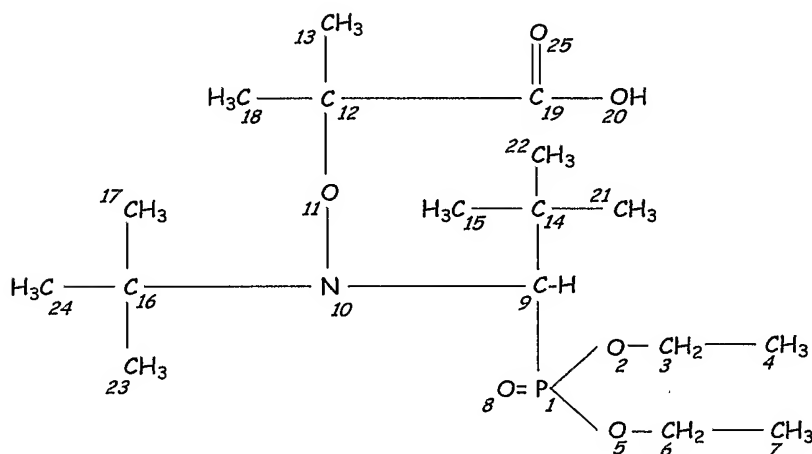
• RMN ^{13}C (CDCl_3) :

N° atome de carbone	δ
3 et 6	60,28 – 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

kd (120°C) = 0,2 s $^{-1}$.

A une suspension aqueuse de cette alcoxyamine, sont additionnés lentement à température ambiante et sous agitation magnétique, 1,7 équivalents d'une solution de soude caustique. L'agitation est maintenue 30 min à température ambiante, et l'alcoxyamine (I) où $R_2 = \text{Na}$ est utilisée tel quel dans les exemples suivants.

- 5 Analyse élémentaire (formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{PNa}$)
 Pourcentage calculé : C = 50,61 ; H = 8,74 ; N = 3,47
 Pourcentage trouvé : C = 49,29 ; H = 8,97 ; N = 3,01
 kd (120°C) = 0,2 s⁻¹



10

• RMN ³¹P (C₆D₆) : δ 28,05

• RMN ¹H (C₆D₆) :

δ 1,24-1,48 (massif, 24H sur carbones 4, 7, 15, 17, 21 et 24),

δ 1,91 (singulet, 3H sur carbone 18),

15

δ 2,07 (singulet, 3H sur carbone 13),

δ 3,43 (doublet, 1H sur carbone 9),

δ 4,15-4,6 (massif, 4H sur carbone 3 et 6)

• RMN ^{13}C (C_6D_6) :

N° atome de carbone :	δ
3,6	61,33-61,42
4,7	16,55-16,70
9	71,08
12	86,36
13/18	24-29,10
14	36,24
15,21 et 22	30,23
16	62,42
17,28 et 24	29,27
19	180,74

Exemple 1 B - Préparation d'une dialcoxyamine à partir de la monoalcoxyamine

5 obtenue en 1 A

Dans un ballon de 100 ml purgé à l'azote, on introduit :

- 2 g d'alcoxyamine préparée sous 1 A (2 équivalents)
- 0,52 g de 1,4-butanediol diacrylate de pureté >98 % (1 équivalent)
- 6,7 ml d'éthanol

10 On chauffe à reflux (température 78°C) pendant 20 h, puis l'éthanol est évaporé sous vide. On obtient 2,5 g d'une huile jaune très visqueuse.

L'analyse RMN ^{31}P montre la disparition totale de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertibutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique (27,4 ppm) et l'apparition de la dialcoxyamine (multiplet à 24,7-25,1 ppm)

15 L'analyse par spectrométrie de masse de type electrospray montre la masse 961 (M+).

Exemple 2 Mesure de la concentration micellaire critique (CMC) de l'alcoxyamine (I) préparée en 1 A

20 Dans l'optique de mieux caractériser le comportement tensioactif de l'alcoxyamine (I) où $\text{R}_2 = \text{Na}$, les cinétiques d'abaissement de la tension interfaciale de cette alcoxyamine dissoute dans l'eau ont été observées en fonction de sa concentration. Ont ainsi été évalués la valeur de sa concentration micellaire critique

(cmc), du taux de recouvrement et de l'aire par molécule d'alcoxyamine adsorbée à l'interface.

L'interface contre laquelle nous avons choisi de travailler est l'air. Les mesures réalisées dans l'air pour l'alcoxyamine (I) où $R_2 = Na$ sont comparées aux valeurs obtenues pour des tensioactifs classiques de type SDS (dodécylbenzènesulfonate de sodium)

Pour mesurer les tensions interfaciales, un tensiomètre à goutte commercialisé par ITC Concept a été utilisé. Le principe est le suivant. Une goutte est formée automatiquement à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuve remplie d'un autre liquide. La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme. L'image du profil de la goutte est projetée par un objectif télécentrique sur une caméra CCD, puis numérisée. Elle est ensuite traitée par le logiciel Windrop 1.1 pour déterminer la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte via l'équation de Laplace-Young. On peut ainsi suivre en fonction du temps les variations de la tension interfaciale $\gamma_{30 \text{ min}}$ lors, par exemple, de l'adsorption d'un tensioactif à l'interface de deux liquides (cinétique d'abaissement de la tension interfaciale) et ainsi déterminer plusieurs de ses caractéristiques comme la concentration micellaire critique (CMC), le taux de recouvrement (G), l'aire par molécule de tensioactif à l'interface (a) etc.

Le tableau 1 regroupe les résultats des mesures contre l'air avec

- l'alcoxyamine (I)
- le SDS

Tableau 1

Expt.	Interface	CMC (mol.L ⁻¹)	$\gamma_{30 \text{ min}}$ (mN/m)
SDS	air	$6,3 \times 10^{-3}$	40,8
Alcoxyamine (I)	air	$6,5 \times 10^{-2}$	36,2

Cette mesure démontre bien que l'alcoxyamine peut participer à la stabilisation de l'émulsion puisqu'elle possède un caractère tensioactif prononcé.

Exemple 3 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A par la technique mini-émulsion - Conversion des monomères résiduels par polymérisation radicalaire conventionnelle avec du persulfate d'ammonium

- 5 D'une part, on prépare une solution organique en mélangeant :
- 85 g (soit 0,7 mol) d'acrylate de butyle,
 - 0,11 g de polystyrène de masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de 330.000,
 - 0,68 g (soit 3,0 mmol) d'hexadécane,
- 10 D'autre part, on prépare une solution aqueuse en mélangeant :
- 323 g d'eau,
 - 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390,
 - 0,32 g (soit 3,8 mmol) de NaHCO_3 ,
 - 0,98 g (soit 2,6 mmol) d'alcoxyamine (I) préparée en 1 A neutralisée par un
- 15 excès (1,7 équivalent) de soude caustique.

Ces deux solutions sont ensuite mélangées à l'aide d'une agitation magnétique pendant 10 min. Le mélange est ensuite soumis à une forte turbulence par une sonde ultra-son (Branson 450, puissance 7) pendant 10 min de façon à obtenir une émulsion dont la taille des gouttes est de l'ordre de 10 nm.

- 20 L'émulsion est ensuite introduite dans un réacteur de 500 mL équipé d'une double enveloppe, et dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 heures. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :
- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits
- 25 secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 2 ci-dessous présente l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 90 % en 8h de polymérisation.

Tableau 2

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1	21,7	10.300	16.200	1,6
1,5	38,3	17.000	22.500	1,3
2	51,9	20.400	26.200	1,3
2,5	61,1	22.600	28.800	1,3
4	76,4	28.900	35.400	1,2
8	89,7	36.100	49.300	1,4

Caractéristiques latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

Cf Figure 1

5

Les 10% de monomères résiduels sont alors convertis, dans une 2^{ème} étape par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de persulfate de potassium (ALDRICH - 0.5 % molaire par rapport aux monomères résiduels). Après dégazage à l'azote pendant 10 min sous agitation, le milieu réactionnel est alors chauffé à 75 °C pendant 4 h, puis refroidi à température ambiante. La conversion obtenue évaluée par gravimétrie est alors supérieure à 98% en poids.

10

Exemple 4 Polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A par la technique mini-émulsion

15 D'une part, on prépare une solution organique en mélangeant :

- 85 g (soit 0,8 mol) de styrène,
- 0,85 g de polystyrène de Mw de 330.000,
- 4,26 g (soit 19,0 mmol) d'hexadécane,

D'autre part, on prépare une solution aqueuse en mélangeant :

20

- 317 g d'eau,
- 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390,
- 0,32 g (soit 3,8 mmol) de NaHCO₃,
- 0,96 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) préparée en 1 A neutralisée par un excès (1,7 eq.) de soude caustique.

Ces deux solutions sont ensuite mélangées à l'aide d'une agitation magnétique pendant 10 min. Le mélange est ensuite soumis à une forte turbulence par une sonde ultra-son (Branson 450, puissance 7) pendant 10 min de façon à obtenir une émulsion dont la taille des gouttes est de l'ordre de 10 nm.

L'émulsion est ensuite introduite dans un réacteur de 500 mL équipé d'une double enveloppe, et dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 120 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 4 ci-dessous présente l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 50 % en 8h de polymérisation.

Tableau 4

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	12,9	13.800	17.100	1,24
4,25	21,7	19.700	24.100	1,22
5	28,5	23.400	28.600	1,22
6	35,5	26.700	33.500	1,25
8	50,3	34.200	44.100	1,29

Caractéristiques du latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation) :

Cf Figure 2

Exemple 5 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle en batch amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A par la technique émulsion

85 g (soit 0,66 mol) d'acrylate de butyle, 322 g d'eau, 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,33 g (soit 3,9 mmol) de NaHCO₃, et 0,96 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) préparée en 1 A neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude caustique sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'une double enveloppe.

La solution est dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 7 heures.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 5 ci-dessous présente l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 65 % en 7h de polymérisation.

Tableau 5

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2	16,2	10.100	13.100	1,30
2,5	25,5	12.400	15.700	1,27
3	31,8	14.700	17.900	1,22
4	50,0	17.700	21.600	1,22
5	59,1	21.800	26.200	1,20
7	64,8	28.200	34.000	1,21

Le latex est stable plusieurs jours à température ambiante et le polymère est récupéré par coagulation à basse température (-10 °C)

Exemple 6 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition batch d'acrylate de butyle (ABu)

La synthèse se fait en 2 étapes :

- 1^{ère} étape : préparation d'une semence à faible taux de solides (environ 1 % en poids)

3 g (soit 0,02 mol) d'acrylate de butyle, 409 g d'eau, 1,87 g (soit 2,3 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,43 g (soit 5,1 mmol) de NaHCO₃, et 0,95 g (soit 2,5 mmol) d'alcoxyamine (I) préparée en 1 A neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude

caustique sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

➤ 2^{ème} étape : addition séquencée de l'ABu en émulsion

30 g (soit 0,23 mol) d'acrylate de butyle sont additionnés à la semence précédente. Après dégazage à l'azote, le milieu réactionnel est porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 6 et la Figure 3 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 94 % en 8h de polymérisation.

Tableau 6

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	20,8	10.210	14.280	1,40
3	45,9	19.010	24.820	1,31
4,5	78,3	30.290	43.250	1,43
6	91,5	37.670	64.430	1,71
8	94,8	40.370	68.430	1,70

+ Caractéristiques latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)
Cf Figure 3

Exemple 7 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition continue d'acrylate de butyle

La préparation de la semence d'acrylate de butyle à faible taux de solides (environ 1 % en masse) est similaire à celle décrite dans l'exemple 6. Néanmoins, la régulation thermique à 112 °C n'est maintenue qu'une heure avant de démarrer l'addition des 30 g (soit 0,23 mol) d'acrylate de butyle en continu sur une durée de 3 h à 112 °C. Cette

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),

- suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 7 et les courbes de la Figure 4 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 95 % en 8h de polymérisation.

Tableau 7

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	7,4	3.101	5.830	1,9
4,3	21,7	8.552	12.400	1,5
5	68,4	23.210	30.110	1,3
6	83,1	32.560	43.310	1,3
8	94,8	38.530	57.370	1,5

Caractérisation du latex par CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation) :

Cf Figure 4

Exemple 8 Polymérisation radicalaire contrôlée du styrène par la technique émulsion amorcée par l'alcoxyamine hydrosoluble (I) préparée en 1 A à partir d'une semence d'acrylate de butyle suivie d'une addition batch de styrène

La synthèse se fait en 2 étapes :

- 1^{ère} étape : préparation d'une semence d'acrylate de butyle à faible taux de solides (environ 1% en masse)

0,7 g (soit 0,005 mol) d'acrylate de butyle, 90 g d'eau, 1,18 g (soit 1,4 mmol) d'agent émulsifiant Dowfax 8390, 0,09 g (soit 1,1 mmol) de NaHCO_3 , et 0,21 g (soit 0,55 mmol) d'alcoxyamine (I) préparée en 1 A neutralisée par un excès (1,7eq.) de soude caustique sont introduits dans un réacteur de 250 ml équipé d'une double
 5 enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors porté à 112 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

➤ 2^{ème} étape : addition batch du styrène

18 g (soit 0,17 mol) de styrène sont additionnés à la semence précédente. Après
 10 dégazage à l'azote, le milieu réactionnel est porté à 120 °C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 8 h.

Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de la polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs),
- 15 - suivre l'évolution des masses moléculaires en fonction de la conversion.

Le tableau 8 et le cliché de la Figure 5 ci-dessous présentent l'évolution cinétique de la polymérisation, ainsi que l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion. On constate que la conversion atteint 87 % en 8h de polymérisation.

Tableau 8

Temps (h)	Conversion (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	25,8	12.600	16.400	1,30
3	53,6	22.200	28.600	1,29
4,5	69,9	30.520	38.820	1,27
6,3	84,9	36.500	47.200	1,29
8	87,0	39.240	51.510	1,31

Caractérisation du latex par microscopie électronique à transmission

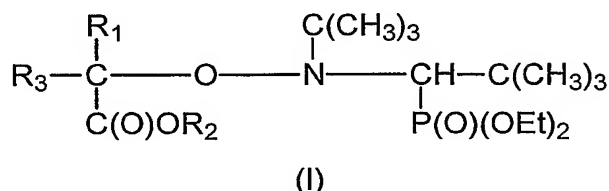
Cf Figure 5

Revendications

1. Procédé de polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en mini-émulsion, micro-émulsion ou émulsion, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'au moins une alcoxyamine hydrosoluble, de

5 préférence

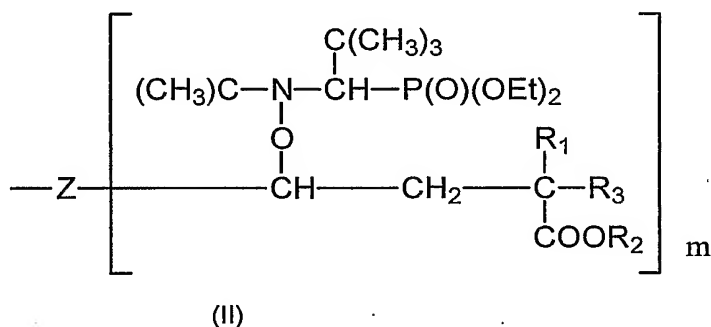
une monoalcoxyamine de formule (I)



10 dans laquelle * R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,

* R₂ représente un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺,

ou une mono- ou une polyalcoxyamine de formule (II)



où m est un entier supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2,

et R₁, R₂ et R₃ ont la même signification que dans la formule (I)

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoxyamine hydrosoluble est introduite dans le milieu de polymérisation à raison de 0,01 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 %, en masse par rapport à la masse de monomère(s).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ou les monomères polymérisables par voie radicalaire sont choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie

radicalaire, et notamment parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate
5 de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates
10 de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés,
15 les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les
20 méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates
25 d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-
30 méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate

d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-
5 sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl
10 éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de
15 méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-
20 polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les
25 monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates
30 d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les

méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-
5 (méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate
10 d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le
15 N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl
20 éther, les monomères oléfiniques, tels que l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, les monomères vinylidéniques, tels que le fluorure de vinylidène ;seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on mélange sous agitation, à cisaillement plus ou moins élevé, une phase
25 aqueuse comprenant :

- de l'eau,
- au moins une alcoxyamine hydrosoluble telle que définie précédemment,
- éventuellement un agent émulsifiant, anionique, cationique ou non ionique, amphotère ou quaternaire ou fluoré,

30 et une phase organique comprenant :

- le(s) monomère(s) polymérisable(s),

- un éventuel solvant organique,
- un éventuel co-solvant, notamment dans le cas d'une mini-émulsion, qui présente une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et est liquide à la température de polymérisation, à une température de préférence comprise entre 10 et 130 °C et à une pression suffisante pour éviter l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion, et éventuellement au moins un initiateur de radicaux libres de type peroxydique organique et/ou minéral et/ou de type azoïque.

5. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce que dans une première étape on prépare un premier bloc à partir d'un ou plusieurs monomères selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, puis on introduit un second monomère ou un mélange de monomères –différent du monomère ou du mélange de monomères ayant servi à la réalisation du 1^{er} bloc - destiné à la réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption, suivi éventuellement de l'introduction d'un monomère ou un mélange de monomères -différents du monomère ou du mélange de monomères ayant servi à la réalisation du 2^{ème} bloc, etc.., étant entendu, que suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs seront adaptées, éventuellement suivi par une étape de conversion des monomères résiduels en utilisant un apport supplémentaire d'initiateur(s) de radicaux libres de type peroxydique organique et/ou minéral et/ou de type azoïque.

6. Particule de polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère susceptible d'être obtenu selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 5.

7. Particule selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polymère est un polymère à blocs.

8. Particule selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère est l'un des suivants:

polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
polystyrène-b-polystyrènesulfonate,
polystyrène-b-polyacrylamide,
polystyrène-b-polyméthacrylamide,

polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,
 polystyrène-b-polyacrylate de butyle,
 polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
 polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
 5 polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
 polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
 polystyrène-b-polyacétate de vinyle,
 polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
 polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,
 10 polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
 polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
 polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,
 polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
 polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène,
 15 polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
 polyacrylate de perfluorooctyle-b-polystyrène,
 polyacrylate de perfluorooctyle-b-acrylate de behenyle,
 polyacrylate de perfluorooctyle-b-méthacrylate de stéaryle,
 polyacrylate de n-octyle-b-méthacrylate de méthyle,
 20 polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de butyle-b-polyméthacrylate de
 méthyle,
 polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de méthoxyéthyl-b-polyacrylate de
 méthyle,
 polyacide (méth)acrylique-b-polyacrylate de butyle-b-polyacide(méth)acrylique.

25 9. Ensemble de particules selon la revendication 6 à 8, caractérisé en ce que
 le diamètre moyen desdites particules est inférieur ou égal à 2 μm , de préférence
 compris entre 20 et 1.000 nm.

10. Latex comprenant un ensemble de particules tel que défini à la
 revendication 9.

1/2

Figure 1

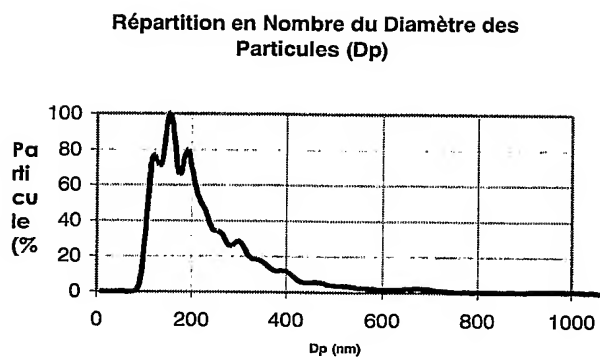


Figure 2

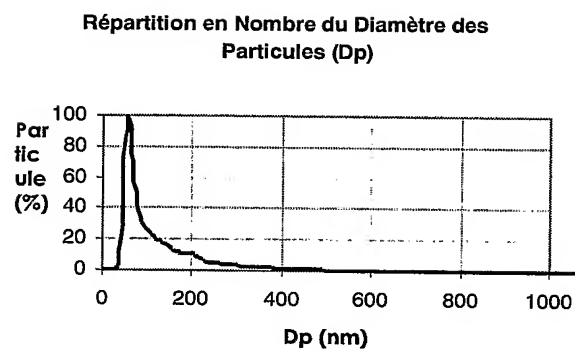


Figure 3

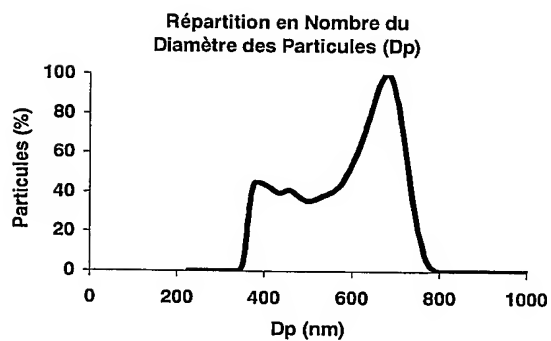
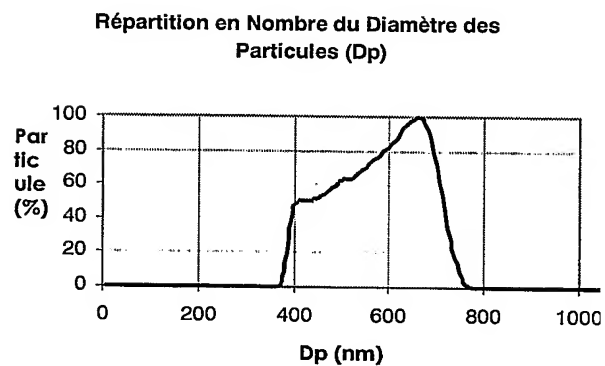
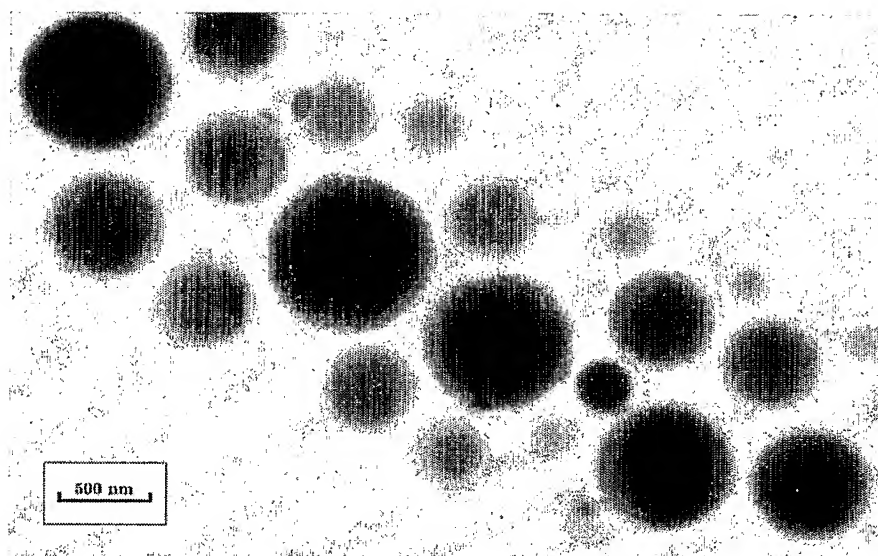


Figure 4



2/2

Figure 5.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/38 C08F2/24 C08F4/00 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 526 138 A (ARKEMA) 27 April 2005 (2005-04-27) the whole document	1-10
A	----- C. TANG ET AL.: "Preparation of polyacrylonitrile-block-poly (n-butyl acrylate) copolymers using ATRP and nitroxide mediated polymerization processes" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 5, 2 July 2003 (2003-07-02), pages 1465-1473, XP002291755 the whole document ----- -/--	6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2005

Date of mailing of the international search report

30/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. DIAZ ET AL.: "controlled polymerization of functional monomers and synthesis of block copolymers using beta-phosphonylated nitroxide" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 7, 3 November 2003 (2003-11-03), pages 2235-2241, XP002291756 the whole document	6-10
A	K. SCHIERHOLZ: "acrylamide-based amphiphilic block copolymers via nitroxide-mediated radical polymerization" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 16, 7 December 2003 (2003-12-07), pages 5995-5999, XP002291757 the whole document	6-10
P,A	FR 2 848 557 A (ATOFINA) 18 June 2004 (2004-06-18) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1526138	A	27-04-2005	FR 2861394 A1	29-04-2005
			CA 2482501 A1	24-04-2005
			EP 1526138 A1	27-04-2005
			JP 2005126442 A	19-05-2005
			US 2005107577 A1	19-05-2005
<hr/>				
FR 2848557	A	18-06-2004	FR 2848557 A1	18-06-2004
			AU 2003296815 A1	09-07-2004
			WO 2004055071 A1	01-07-2004
<hr/>				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F2/38 C08F2/24 C08F4/00 C08F293/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	EP 1 526 138 A (ARKEMA) 27 avril 2005 (2005-04-27) le document en entier	1-10
A	----- C. TANG ET AL.: "Preparation of polyacrylonitrile-block-poly (n-butyl acrylate) copolymers using ATRP and nitroxide mediated polymerization processes" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 5, 2 juillet 2003 (2003-07-02), pages 1465-1473, XP002291755 le document en entier ----- -/--	6-10



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	T. DIAZ ET AL.: "controlled polymerization of functional monomers and synthesis of block copolymers using beta-phosphonylated nitroxide" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 7, 3 novembre 2003 (2003-11-03), pages 2235-2241, XP002291756 le document en entier -----	6-10
A	K. SCHIERHOLZ: "acrylamide-based amphiphilic block copolymers via nitroxide-mediated radical polymerization" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 16, 7 décembre 2003 (2003-12-07), pages 5995-5999, XP002291757 le document en entier -----	6-10
P,A	FR 2 848 557 A (ATOFINA) 18 juin 2004 (2004-06-18) le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000234

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1526138	A	27-04-2005	FR 2861394 A1	29-04-2005
			CA 2482501 A1	24-04-2005
			EP 1526138 A1	27-04-2005
			JP 2005126442 A	19-05-2005
			US 2005107577 A1	19-05-2005
FR 2848557	A	18-06-2004	FR 2848557 A1	18-06-2004
			AU 2003296815 A1	09-07-2004
			WO 2004055071 A1	01-07-2004